

Practitioner's Docket No. 51880

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Tsuchida et al.

Serial No.: 10/723,219

Group Art Unit.: 1753

Filed: November 26, 2003

Examiner: E. Wong

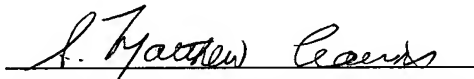
For: PROCESS FOR COPPER ELECTROPLATING

**Mail Stop Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450**

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Attached please a certified copy of a foreign application from which priority is claimed for this case:

- 1) Country: Japan
Application Number: 2002-345430
Filing Date: 11/28/2002


SIGNATURE OF PRACTITIONER

S. Matthew Cairns
Reg. No. 42,378

EDWARDS & ANGELL, LLP
P.O. Box 55874
Boston, MA 02205
Tel. No.: (508) 229-7545
Fax.No.: (508) 787-4730

CERTIFICATE OF MAILING/TRANSMISSION (37 C.F.R. 1.8(a))

I hereby certify that, on the date shown below, this correspondence is being:

MAILING

- ☒ deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450.

FACSIMILE

- ☐ transmitted by facsimile to the Patent and Trademark Office.


Signature

Date: 05/04/2005

Deanna M. Rivernider
(type or print name of person certifying)

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁 CERTIFIED COPY OF
JAPAN PATENT OFFICE PRIORITY DOCUMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月28日
Date of Application:

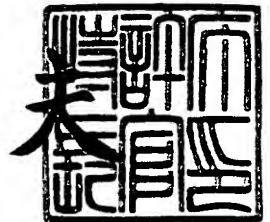
出願番号 特願2002-345430
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-345430]

出願人 日本リーロナル株式会社
Applicant(s):

2004年 1月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3109246

【書類名】 特許願
【整理番号】 NP-18-56
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市吉野町 2 丁目 2 6 9 番地 4 日本リー
ロナール株式会社技術研究所内

【氏名】 土田 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市吉野町 2 丁目 2 6 9 番地 4 日本リー
ロナール株式会社技術研究所内

【氏名】 日下 大

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市吉野町 2 丁目 2 6 9 番地 4 日本リー
ロナール株式会社技術研究所内

【氏名】 林 慎二郎

【特許出願人】

【識別番号】 591138566

【氏名又は名称】 日本リーロナール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073139

【弁理士】

【氏名又は名称】 千田 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100101281

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻永 和徳

【選任した代理人】

【識別番号】 100112586

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 幸治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011796

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103247

【プルーフの要否】 要

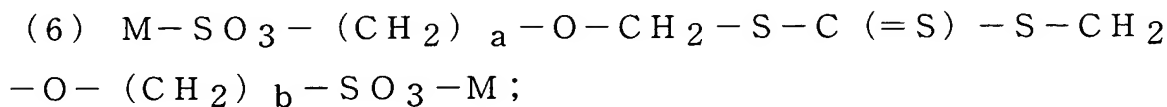
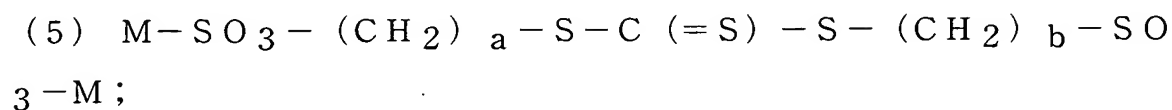
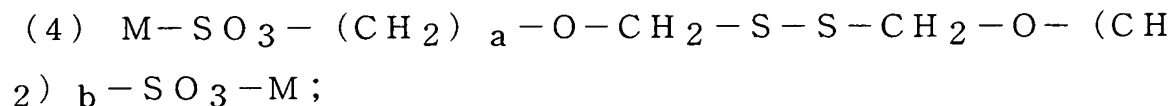
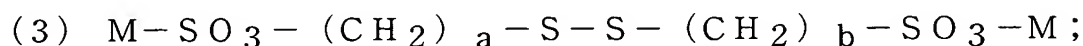
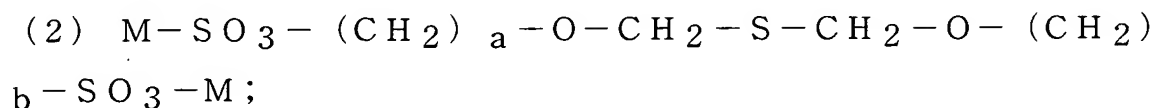
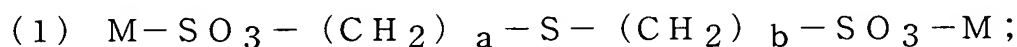
【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解銅めっき方法

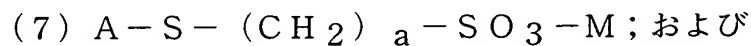
【特許請求の範囲】

【請求項1】 $-X-S-Y-$ 構造（式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、硫黄原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。）を有する化合物を含む電解銅めっき液をオゾンと接触させることを含む、電解銅めっき方法。

【請求項2】 $-X-S-Y-$ 構造（式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。）を有する化合物が



（式（1）～（6）中、 $a, b = 3 \sim 8$ の整数であり；Mは水素又はアルカリ金属元素である）



（式（7）および（8）中、 $a = 3 \sim 8$ の整数であり；Mは水素又はアルカリ金属元素であり；Aは水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、1～6個の窒素原子と1～20個の炭素原子と複数の水素原子とにより構成される鎖状または環状アミン化合物、または1～2個の硫黄原子と1～6個の窒素原子

と 1～20 個の炭素原子と複数の水素原子とにより構成される複素環化合物のいずれかである)

からなる群から選択される化合物である請求項 1 記載の電解銅めっき方法。

【請求項 3】 $-X-S-Y-$ 構造を有する化合物が電解銅めっき液中に 0.1～100 mg/L の量で存在することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電解銅めっき方法。

【請求項 4】 電解銅めっき液中の $-X-S-$ 構造を有する化合物の濃度が 1.0 $\mu\text{mol/L}$ 以下に保持される、請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の電解銅めっき方法。

【請求項 5】 電解銅めっきされる基体が、プリント配線板またはウエハーである、請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の電解銅めっき方法。

【請求項 6】 基体がスルーホールまたはビアホールを有するものである請求項 5 記載の電解銅めっき方法。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 に記載の方法によって得られる複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 $-X-S-Y-$ 構造を有する化合物を含む電解銅めっき液をオゾンと接触させることを含む、新規な電解銅めっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピュータをはじめとする電子機器の高性能化、小型化に対応するため、プリント配線板の高密度化、薄型化が強く求められている。そのような要求に答える手法の一つとして、一層ごとにパターンを形成し、逐次積層を行なうビルドアップ工法を用いて製造される多層プリント配線板（ビルドアッププリント配線板）が使用されるようになっている。

このようなビルドアッププリント配線板においては、近年、プリント配線板の有効面積を増加させることができ、従来法による MVH 内壁面のみのめっきと比べて、より直径の小さい MVH であっても十分な電氣的接続が得られ、プリント

配線板の小型化、高密度化に有効であるビアフィリング (V i a - f i l l i n g) と呼ばれる、MVH全体を導電体で充填し、ビルドアッププリント配線板の隣接する層間の電氣的接続を行なう方法が開発されている。

【0 0 0 3】

ビアフィリング方法としては、導電性ペーストを印刷法によりMVHに充填する方法、MVHの底面の導体層のみを活性化して、無電解銅めっきを選択的に積み上げる方法、および電解銅めっきによる方法等が発表されている。

しかし、導電性ペーストは銅と有機物の混合体であるため金属銅と比較して導電率が低く、小径のMVHでは十分な電氣的接続が困難となり、プリント配線板の小型化、高密度化に対して有効な方法とは言えない。また、印刷法による充填は、粘性のあるペーストを、直径が小さく貫通していない穴に充填することが必要となるが、ペーストの粘性のために、空間を残さず完全に充填するのは困難である。また、無電解銅めっきを用いる方法は、MVH充填物が導電性の高い金属銅析出物である点で導電性ペースト法より優れているが、めっき皮膜の析出速度が遅く生産性に問題がある。一般的な高速型無電解銅めっき浴を用いた場合、めっき皮膜の析出速度は $3\ \mu\text{m}/\text{hr}$ 程度であるが、これを用いて直径 $100\ \mu\text{m}$ 、深さ $100\ \mu\text{m}$ の典型的なBVHの内部を銅めっきで充填する場合、30時間以上を要することとなり非常に生産性が悪い。

【0 0 0 4】

これに対して、電解銅めっきはめっき皮膜の析出速度が $10\sim 50\ \mu\text{m}/\text{hr}$ と速いため、無電解銅めっきに対し大幅な時間短縮が可能となるので、MVHへの電解銅めっきの応用が期待されていた。しかし、MVH内面の全てに銅を析出させる場合、空隙を残すことなくMVH内部を銅で充填するためには、MVH内の底面付近での析出速度が開口部での析出速度より速くなる必要がある。底面付近の析出速度が開口部の析出速度と同じもしくは遅い場合には、MVHが充填されないか、またはMVH内部の銅めっき充填が完了する以前に開口部がふさがって、内部に空隙を残すことになり、いずれの場合であっても、実用に耐えないものとなる。

【0 0 0 5】

従来は、MVH内の底面付近の析出速度を促進させるために、 $-X-S-Y-$ 構造を有する化合物（該化合物に関する詳細は後述される）を含む電解銅めっき浴が使用され、電解条件としては含リン銅陽極のような可溶性陽極を用いた直流電解が一般的であった。しかし、この方法では、建浴直後は良好なMVH充填性能を示すが、経時的に電解銅めっき浴が不安定化し、建浴から一定期間経過後には、電解銅めっき層の形成において粒塊を生じさせてめっき外観を悪化させたり、ビアのフィルド性を不安定にする等の問題が生じていた。

本発明者らは、かかる課題について研究を続け、硫黄含有化合物の分解生成物である、「 $-X-S-$ 」構造を有する化合物（該化合物に関する詳細は後述される）が原因であることを見いだしていた。理論に拘束されるのは望まないが、電解銅めっき液中で「 $-X-S-$ 」構造を有する化合物が生じる主たるメカニズムとしては、例えば、含リン銅のような可溶性陽極を使用すると、電解停止期間中に可溶性陽極と上記硫黄含有化合物が反応し、硫黄含有化合物の $S-X$ または $S-Y$ の単結合が切断されて「 $-X-S-$ 」構造を有する化合物が生じることが考えられた。また、電解銅めっき処理中では、陰極において、上記硫黄含有化合物が電子を受け取り、 $S-X$ または $S-Y$ の単結合が切断されて「 $-X-S-$ 」構造を有する化合物が生じることが考えられた。また、陽極においては、可溶性陽極から、 Cu が Cu^{2+} となるときに放出される電子を受け取り、上記硫黄含有化合物が「 $-X-S-$ 」構造となることが考えられた。

また、理論に拘束されるのは望まないが、「 $-X-S-$ 」構造を有する化合物が電解銅めっきにおいて悪影響を与える作用メカニズムとしては、該化合物が金属イオン、例えば Cu^{+} 、 Cu^{2+} とイオン結合し、この結合物が存在することにより、析出した金属が粒塊を形成して、密着性、耐熱性等に劣る金属層を形成し、また、光沢不良など、めっき外観の悪化を生じさせることとなるものと考えられた。また、フィルドビアの形成においても、前記分解物と金属イオンの結合物は、ビアの底部付近の金属析出速度を、ビア開口部での金属の析出速度と同程度またはそれ以下にすることにより、ビアのフィリングを不十分にし、または、ビアの形状等によっては、空隙を残したままビアを充填するという問題を生じさせるものと考えられた。

【0006】

本発明者らは、電解銅めっき液にオゾンと接触させることにより、電解銅めっき液中の「 $-X-S-$ 」構造を有する化合物の濃度を低減させ得ること、および該化合物に起因すると考えられる、光沢不良などのめっき外観の悪化、ビアのフィリング性の低下といった問題を解決できることを見出した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、オゾンを利用することにより、めっき外観の悪化を生じさせず、フィルドビアの形成にも適した電解銅めっき方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、 $-X-S-Y-$ 構造（式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、硫黄原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。）を有する化合物を含む電解銅めっき液をオゾンと接触させることを含む、電解銅めっき方法を提供する。

さらに本発明は、電解銅めっき液中の $-X-S-$ 構造を有する化合物の濃度が $1.0 \mu\text{mol/L}$ 以下に保持される、前記電解銅めっき方法を提供する。

さらに本発明において、電解銅めっきされる基体は、典型的にはプリント配線板またはウエハーであり、特に基体がスルーホールまたはビアホールを有するものである。

さらに本発明は、本発明のめっき方法により得られる複合材料を提供する。

【0009】

本発明の電解銅めっき方法とは、電解銅めっき液をオゾンと接触させることを含む。本発明における電解銅めっき方法とは、電解銅めっき液に通電を行う電解処理のみを意味するのではなく、複数回の電解処理が行われるような場合には、電解処理後、次の電解処理までに行われる任意の処理も含むことを意味する。好ましくは、本発明における電解銅めっき方法とは、新たなめっき液が建浴され、

複数回の電解処理が行われた後にめっき液が不要となるまでの一連の処理を含むことを意味する。

【0010】

本発明においては、電解銅めっき液をオゾンと接触させる。電解銅めっき液のオゾンとの接触方法は特に限定されるものではないが、好ましくは、オゾンを電解銅めっき液に通気、混合する方法、オゾン発生紫外線を電解銅めっき液に照射する方法、またはこれらを組合わせた方法が挙げられる。本発明においては、電解銅めっき液のオゾンとの接触は、電解銅めっき方法における任意の時点に、任意の態様で行われ得る。例えば、1態様としては、電解銅めっき液への通電の有無にかかわらず、連続的に、電解銅めっき液のオゾンとの接触が行われる。また、他の態様としては、電解処理を行うことにより、めっき外観の悪化、ビアのフィルド性の低下などを呈する電解銅めっき液の劣化が認められた場合に、電解銅めっき液へのオゾンの供給が行われる。電解銅めっき液の劣化が認められた場合に電解銅めっき液のオゾンとの接触が行われる態様においては、好ましくは、電解処理を停止して、電解銅めっき液の劣化が回復するまで電解銅めっき液のオゾンとの接触が行われる。

電解銅めっき液と接触するオゾンの量は、電解銅めっき液の劣化を防止するか、または劣化した電解銅めっき液を回復させることができる量であれば良く、使用される電解銅めっき液の種類、電解処理条件、電解銅めっき液の劣化の程度、オゾンとの接触方法等に応じて適宜設定されるものであって、特に限定されるものではないが、好ましくは、電解銅メッキ液中のオゾンの量として $0.01\text{ mg/L} \sim 10\text{ mg/L}$ 、より好ましくは、 $0.05\text{ mg/L} \sim 5\text{ mg/L}$ 、さらに好ましくは、 $0.1\text{ mg/L} \sim 1\text{ mg/L}$ である。

【0011】

また、本発明においては、電解銅めっき液のオゾンとの接触により、電解銅めっき液中にオゾンが存在する。電解銅めっき液のオゾンとの接触は、上述のように、電解銅めっき方法において行われる一連の処理の全ての時点に、または任意の時点に行うことができるので、本発明においては、電解銅めっき方法における任意の時点で、電解銅めっき液中にオゾンが存在することができる。すなわち、

本発明においては、電解処理時および通電停止時の両方において電解銅めっき液中にオゾンが存在していても良いし、通電停止時または電解処理時のいずれかのみにて、電解銅めっき液中にオゾンが存在していても良い。

【0012】

電解銅めっき液のオゾンとの接触が、オゾンをめっき液に通気、混合する方法の場合には、めっき液にオゾンを通気、混合できるのであれば、任意の、公知の装置、方法を使用することができ、特に限定されるものではない。例えば、めっき浴に直接オゾンを通気、混合するような態様であっても良い。また、電解処理を行うめっき浴と、電解銅めっき液のオゾンとの接触が行われる槽を有する2槽式の装置を使用することも可能である。さらに、図1に示されるような、めっき浴1、該めっき浴1と電解銅めっき液を循環可能に接続された循環ライン2、該循環ライン2に介装されたポンプ3、該循環ライン2にオゾンを混合可能に介装されたオゾン混合器4、および該オゾン混合器4にオゾンを供給可能に接続されたオゾン発生器5を具備する装置を使用することも可能である。図1に示される装置を用いる態様においては、めっき浴1から循環ライン2を通して循環する電解銅めっき液は、オゾン発生器5で生じたオゾンと、オゾン混合器4で混合され、オゾンを含む電解銅めっき液は循環ライン2を通してめっき浴1に返送される。

電解銅めっき液に通気、混合されるオゾンは、任意の、公知の装置、方法によって製造することができ、特に限定されるものではない。また、オゾンの通気、混合についても、任意の、公知の装置方法を使用することが可能であり、特に限定されるものではない。

【0013】

電解銅めっき液へのオゾンの供給が、オゾン発生紫外線を電解銅めっき液に照射する方法の場合には、オゾン発生紫外線を照射することにより電解銅めっき液中にオゾンを発生させることができるのであれば、任意の、公知の装置、方法を使用することができ、特に限定されるものではない。本発明におけるオゾン発生紫外線とは、電解銅めっき液に照射された場合に、電解銅めっき液中にオゾンを発生させるような紫外線であれば良く、特に限定されるものではない。好ましく

は、オゾン発生紫外線は 1 8 5 n m 以下の波長を有する紫外線である。オゾン発生紫外線の光源としては、オゾン発生紫外線を放射するものであれば特に限定されるものではなく、低圧、中圧、および高圧の各種紫外線ランプが使用できる。また、オゾン発生紫外線については、そのまま、またはフィルターを通過させた後に、電解銅めっき液に照射することができる。

【 0 0 1 4 】

紫外線ランプは、電解銅めっき液中にオゾンが発生するのに十分な量のオゾン発生紫外線が電解銅めっき液に照射されるように配置される。なお、オゾンを生させるのに十分なオゾン発生紫外線の照射量は、当業者であれば容易に決定することができる。オゾン発生紫外線の電解銅めっき液への照射は、例えば、紫外線ランプをめっき浴の外部、または好ましくはめっき浴内に設置し、めっき浴に直接オゾン発生紫外線を照射するような態様であっても良い。また、電解処理を行うめっき浴と、オゾン発生紫外線の照射の接触が行われる槽を有する 2 槽式の装置を使用することも可能である。さらに、図 2 に示されるような、めっき浴 1、該めっき浴 1 と電解銅めっき液を循環可能に接続された循環ライン 2、該循環ライン 2 に介装されたポンプ 3、該循環ライン 2 に介装された、中心部にオゾン発生紫外線を放射する紫外線ランプ 7 と、該紫外線ランプ 7 の周囲に電解銅めっき液の通水部 8 とを具備する紫外線照射チャンバー 6 を具備する装置を使用することも可能である。図 2 に示される装置を用いる態様においては、めっき浴 1 から循環ライン 2 を通って循環する電解銅めっき液は、紫外線照射チャンバー 6 において、電解銅めっき液にオゾン発生紫外線が照射されて電解銅めっき液中にオゾンが発生し、オゾンを含む電解銅めっき液は循環ライン 2 を通ってめっき浴 1 に返送される。

【 0 0 1 5 】

本発明においては、オゾンと接触している電解銅めっき液に、上述のオゾン発生紫外線ではない紫外線が照射されても良い。理論に拘束されるのを望むものではないが、この態様においては、当該紫外線が電解銅メッキ液中のオゾンに作用して、強力な酸化力を示すヒドロキシラジカルを発生させることにより、オゾンの酸化作用を促進することができるという点で有利である。なお、電解銅めっき

液にオゾン発生紫外線が照射された場合についても、オゾンの発生に加えた上記酸化作用の促進は否定されるものではない。

【0016】

本発明の電解銅めっき方法においては、電解銅めっき液中に、 $-X-S-Y-$ 構造を有する化合物が含まれる。好ましくは、前記化合物の構造中のXおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、窒素原子、硫黄原子および酸素原子からなる群から選択される原子であり、本明細書においては、便宜上、上記化合物を硫黄含有化合物と呼ぶ。より好ましくは、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、窒素原子および硫黄原子からなる群から選択される原子であり、さらにより好ましくは、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子および硫黄原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。

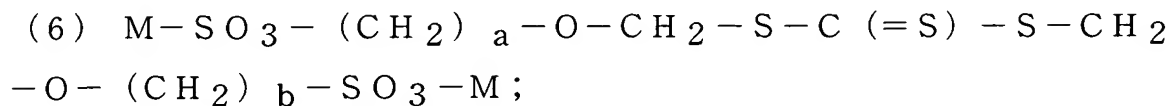
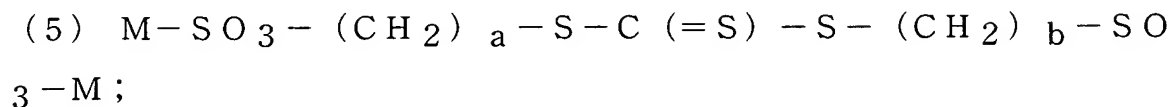
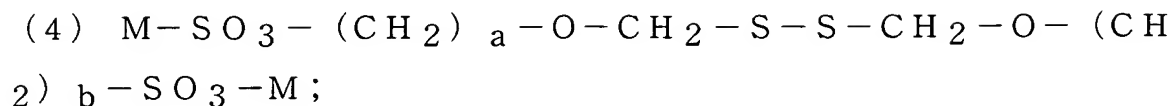
なお、上述の式 $-X-S-Y-$ においては、Sは原子価2であることを示すが、XおよびY原子まで原子価2であることを意味するのではなく、XおよびY原子はその原子価に応じて任意の他の原子と結合し得ることを表したものである。例えば、Xが水素の場合には $H-S-Y-$ なる構造を有することになる。

【0017】

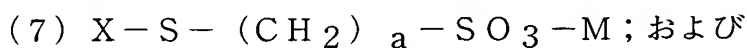
より好ましくは、硫黄含有化合物は、さらに、分子内にスルホン酸基またはスルホン酸のアルカリ金属塩である基を有する化合物である。スルホン酸基またはそのアルカリ金属塩は該分子内に1以上存在することができる。

さらにより好ましくは、硫黄含有化合物としては、分子内に $-S-CH_2O-R-SO_3M$ 構造を有する化合物、または分子内に、 $-S-R-SO_3M$ 構造を有する化合物（式中、Mは水素又はアルカリ金属原子、Rは炭素原子3～8個を含むアルキル基である）が挙げられる。さらにより好ましくは、硫黄含有化合物としては、以下（1）～（8）の構造を有する化合物が挙げられる。

- (1) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (2) $M-SO_3-(CH_2)_a-O-CH_2-S-CH_2-O-(CH_2)_b-SO_3-M$;
- (3) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-S-(CH_2)_b-SO_3-M$;



上記、式(1)～(6)においては、式中、 $a, b = 3 \sim 8$ の整数であり；Mは水素又はアルカリ金属元素である。



上記、式(7)および(8)においては、式中、 $a = 3 \sim 8$ の整数であり；Mは水素又はアルカリ金属元素であり；Xは水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、1～6個の窒素原子と1～20個の炭素原子と複数の水素原子とにより構成される鎖状または環状アミン化合物、または1～2個の硫黄原子と1～6個の窒素原子と1～20個の炭素原子と複数の水素原子とにより構成される複素環化合物のいずれかである。

【0018】

硫黄含有化合物は一般に光沢剤として使用されるが、他の目的のために使用される場合も本発明の範囲に包含される。硫黄含有化合物が使用される場合には、1種類のみを使用しても2種類以上を混合して使用してもよい。

硫黄含有化合物が光沢剤である場合には、光沢剤は、例えば、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/L}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ mg/L}$ の範囲で使用する事ができる。銅めっき皮膜の成長を助ける効果という観点から、 0.1 mg/L 以上が望ましく、また添加量とそれに見合う効果の向上という経済的観点から、 100 mg/L 以下が望ましい。硫黄含有化合物を光沢剤以外の目的で使用する場合に、その使用量の好適な範囲は当業者が適宜決定することのできる事項である。

【0019】

本発明者らは、上記硫黄含有化合物 X-S-Y の単結合が切断されて生じた分解物である X-S 、または Y-S 化合物の増加が電解銅めっきにお

けるビアの充填能およびめっき外観の悪化、すなわち、既に述べたような電解銅めっき液の劣化を招くことを見出した。ここで、上記硫黄含有化合物においては、XおよびYは交換可能であり、例えば、上記光沢剤(1) $M-SO_3-(CH_2)_a-S-(CH_2)_b-SO_3-M$ の場合には、前記分解物として、 $M-SO_3-(CH_2)_a-S-$ 、または $-S-(CH_2)_b-SO_3-M$ が生じるものと考えられるが、このいずれを $-X-S-$ または $-Y-S-$ としても良い。よって、本明細書においては、便宜上、硫黄含有化合物の分解物を「 $-X-S-$ 」と表す。

また、電解銅めっき液中に含まれる $-X-S-$ 化合物は、硫黄含有化合物 $-X-S-Y-$ の $X-S$ または $S-Y$ の単結合が切断されただけで、分子中の他の部分は分解されていない構造の化合物であっても良いし、該分解物が「 $X-S-$ 」構造を保持しつつ、Xに結合する部分がさらに分解された化合物であっても良く、これらの化合物の複数種類の混合物であっても良い。

【0020】

硫黄含有化合物の分解物である「 $-X-S-$ 」構造を有する化合物の濃度は、任意の公知の方法により測定可能であり、例えば、高速液体クロマトグラフィー等のような方法が挙げられるがこれらに限定されるものではない。高速液体クロマトグラフィーが使用される場合には、電解銅めっき液を直接に、高速液体クロマトグラフィーにかけても良いし、測定を妨げる夾雑物が存在する場合には、あらかじめ夾雑物を除去するなどの処理を行った後に、該処理を行っても良い。

$-X-S-$ 化合物が単一種類の場合には、該単一の化合物の濃度が「 $-X-S-$ 」構造を有する化合物の濃度に該当し、 $-X-S-$ 化合物が複数種類の混合物のである場合には、各化合物の濃度の合計が「 $-X-S-$ 」構造を有する化合物の濃度に該当する。ここで、電解銅めっき液中の硫黄含有化合物 $-X-S-Y-$ およびその分解物の量は、めっき析出量を電気化学的に測定し光沢剤などの添加剤の量を間接的に算出する分析方法である CVS (Cyclic Voltammetry Stripping) 分析装置を用いて「CVS値」として評価することも可能である。

また、電解銅めっき液中では、「 $-X-S-$ 」化合物は、通常、金属イオン、

ヒドロニウムイオンなどの陽イオンと対になって存在する。よって、本発明においては、「 $-X-S-$ 」化合物の作用メカニズムを考えるような特定の場合を除き、「 $-X-S-$ 」化合物には「 $-X-S-H$ 」構造の化合物も含まれる。

【0021】

本発明の電解銅めっき方法において、電解銅めっき液中の $-X-S-$ 構造を有する化合物の濃度は、めっき外観の光沢性を艶消しにしないという観点からは、 $2.0 \mu\text{mol/L}$ 以下に維持することが好ましく、めっき外観を光沢性のあるものにするという観点からは、 $1.0 \mu\text{mol/L}$ 以下、より好ましくは $0.5 \mu\text{mol/L}$ に維持することがより好ましい。電解銅めっき液中の $-X-S-$ 構造を有する化合物の濃度については、電解処理前に上述のような範囲に維持されていることが望ましい。

【0022】

また、ビアのフィリング性を良好にするという観点からは、 $-X-S-$ 構造を有する化合物の濃度を $0.15 \mu\text{mol/L}$ 以下に維持することが好ましく、より好ましくは、 $0.1 \mu\text{mol/L}$ 以下である。電解銅めっき液中の $-X-S-$ 構造を有する化合物の濃度については、電解処理前に上述のような範囲に維持されていることが望ましい。

【0023】

本発明で使用される電解銅めっき液は、銅を電解めっきできるものであれば任意の浴液が使用可能であり、例えば、硫酸銅めっき液、シアン化銅めっき液、ピロリン酸銅めっき液などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、電解銅めっき液は硫酸銅めっき液である。以下、電解銅めっき液として、硫酸銅めっき液を代表例として挙げて説明する。なお、他のめっき液の組成、成分等は、本明細書における硫酸銅めっき液に関する以下の記載および公知文献等から当業者が容易に決定できる範囲のものである。

【0024】

本発明の電解銅めっき液の基本組成としては、公知の、通常の電解銅めっきに使用されるものであれば特に制限なく使用することができ、本発明の目的が達成される限りにおいては、適宜、基本組成の組成物の変更、濃度の変更、添加剤の

添加等をすることが可能である。例えば、硫酸銅めっきの場合には、硫酸銅めっき液は、硫酸、硫酸銅、水溶性塩素化合物を基本組成として含む水性溶液であり、該めっき液の基本組成は、公知の硫酸銅めっきに用いられているものであれば特に制限なく使用することができる。

【0025】

硫酸銅めっき液中の硫酸濃度は、通常、 $30 \sim 400 \text{ g/L}$ であり、好ましくは $170 \sim 210 \text{ g/L}$ である。めっき浴の導電性が低下することにより、めっき浴に通電することが困難になるのを防止するとの観点から、硫酸濃度は 30 g/L 以上であるのが望ましい。また、めっき浴中の硫酸銅の沈澱を招くことを防止するという観点から、 400 g/L 以下であるのが望ましい。

硫酸銅めっき液中の硫酸銅濃度は、通常、 $20 \sim 250 \text{ g/L}$ であり、好ましくは $60 \sim 180 \text{ g/L}$ である。被めっき物である基体への銅イオンの供給を十分にし、正常なめっき皮膜を析出させるという観点から、硫酸銅濃度は 20 g/L 以上が望ましい。また、溶解度の点で、硫酸銅は 250 g/L 以下であるのが望ましい。

【0026】

硫酸銅めっき液中に含まれる水溶性塩素化合物としては、公知の硫酸銅めっきに用いられているものであれば特に制限なく使用することが出来る。該水溶性塩素化合物としては、例えば、塩酸、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム等を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。水溶性塩素化合物は1種類のみを使用しても良いし、2種類以上を混合して使用してもよい。

本発明で使用される硫酸銅めっき液に含まれる、該水溶性塩素化合物の濃度は、塩素イオン濃度として、通常は $10 \sim 200 \text{ mg/L}$ であり、好ましくは $30 \sim 80 \text{ mg/L}$ である。光沢剤、界面活性剤等を正常に作用させるという観点から、塩素イオン濃度は 10 mg/L 以上であるのが望ましい。また、陽極からの塩素ガスの発生が多くなりすぎるのを防止するとの観点から、 200 mg/L 以下が望ましい。

【0027】

本発明で使用される電解銅めっき液には、任意に、界面活性剤が含まれることができる。界面活性剤としては、通常、電解銅めっき溶液の添加剤として使用される、公知の任意の界面活性剤を使用することができる。好ましくは、界面活性剤としては、以下(9)～(13)の構造を有する化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(9) $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_a-\text{H}$ (式中、 $a=5\sim500$ の整数である)；

(10) $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_a-\text{H}$ (式中、 $a=5\sim200$ の整数である)；

(11) $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_a-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_b-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_c-\text{H}$ (式中、 a および c は整数であって、 $a+c=5\sim250$ の整数であり、 $b=1\sim100$ の整数である)；

(12) $-(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$ (式中、 $n=5\sim500$ である。)；
および

(13) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\{\text{---CH}_2-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]_a-\text{NH}_2\}\{\text{---CH}_2-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]_b-\text{NH}_2\}\{\text{---CH}_2-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]_c-\text{NH}_2\}$

(式中、 a 、 b 、 c は $5\sim200$ の整数である)

【0028】

本発明で使用される界面活性剤は、1種類のみを使用しても2種類以上を混合して使用してもよい。本発明で使用される界面活性剤は、例えば $0.05\sim10\text{ g/L}$ 、好ましくは $0.1\sim5\text{ g/L}$ の範囲で使用することができる。湿潤効果を十分にし、めっき皮膜に生じるピンホールを低減し、正常なめっき皮膜を析出させるという観点から、めっき液中の濃度は 0.05 g/L 以上が望ましく、添加量とそれに見合う効果の向上という経済的観点から、 10 g/L 以下が望ましい。

【0029】

本発明の電解銅めっき方法に供される基体は、電解銅めっき方法における条件に耐え得るものであって、めっきにより金属層が形成されるものであれば、任意

の材質および形状の基体を使用することができる。材質としては、樹脂、セラミック、金属等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。例えば、樹脂から成る基体としては、プリント配線板が挙げられ、セラミックから成る基体としては、半導体用ウエハーが挙げられるがこれらに限定されるものではない。金属としては、例えば、シリコン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。金属からなる基体としては、シリコンウエハーが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明の電解銅めっき方法は、特に、ビアホールを充填するのに優れることから、本発明に供される基体としては、スルーホール、ビアホール等を有する基体が好ましく、より好ましくは、スルーホールおよび／またはビアホールを有するプリント配線板またはウエハーである。

【0030】

基体に使用される樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等のポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブタジエン、ポリブテン樹脂、ポリブチレン樹脂、ポリスチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニリデンー塩化ビニル共重合体樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのハロゲン含有樹脂；AS樹脂；ABS樹脂；MBS樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリアクリル酸メチルなどのポリアクリル酸エステル樹脂；ポリメタアクリル酸メチルなどのポリメタアクリル酸エステル樹脂；メタアクリル酸メチルースチレン共重合体樹脂；無水マレイン酸ースチレン共重合体樹脂；ポリ酢酸ビニル樹脂；プロピオン酸セルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂等のセルロース樹脂；エポキシ樹脂；ポリイミド樹脂；ナイロンなどのポリアミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアリレート樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂；ポリエチレンオキサイド樹脂；PET樹脂などの各種ポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリサルホン樹脂；ポリビニルエーテル樹脂；ポリビニルブチラール樹脂；ポリフェニレンオキサイドなどのポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリブチレンテレフタレート樹脂；ポリメチルペンテン樹脂；ポリアセタール樹脂；塩ビー酢ビコ

ポリマー；エチレン－酢ビコポリマー；エチレン－塩ビコポリマー；等およびこれらのコポリマーならびにブレンドのような熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂；キシレン樹脂；グアナミン樹脂；ジアリルフタレート樹脂；ビニルエステル樹脂；フェノール樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；フラン樹脂；ポリイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；マレイン酸樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；等の熱硬化性樹脂、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂が挙げられ、より好ましくは、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、フッ素系樹脂、ABS樹脂であり、さらにより好ましくは、エポキシ樹脂、およびポリイミド樹脂である。また、樹脂基体は、単独の樹脂からなるものであってもよく、また複数の樹脂からなるものでもよい。また、他の基体上に樹脂が塗布、または積層されたような複合物であっても良い。また、本発明で使用可能な樹脂基体は、樹脂成型物に限定されず、樹脂間にガラス繊維強化材等の補強材を介在させた複合物であってもよく、或いはセラミックス、ガラス、シリコン等の金属等の各種の素材からなる基材に樹脂による皮膜を形成したものであってもよい。

【0031】

基体材料として使用可能なセラミックとしては、アルミナ (Al_2O_3) ステアタイト ($MgO \cdot SiO_2$)、フォーステライト ($2MgO \cdot SiO_2$)、ムライト ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、マグネシア (MgO)、スピネル ($MgO \cdot Al_2O_3$)、ベリリア (BeO) をはじめとする酸化物系セラミックスや、窒化アルミニウム、炭化ケイ素などの非酸化物系セラミックス、さらにはガラスセラミックスをはじめとする低温焼成セラミックスなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0032】

本発明の電解銅めっき法に供される基体は、電解銅めっきに先立って被めっき部分が導電化処理されることとなる。例えば、本発明の方法によりMVHを電解銅めっきにより金属銅で充填する場合には、まず、MVHの内面が導電化される

こととなる。この導電化処理は、公知の、任意の導電化方法を用いて行われることができ、導電化方法としては、例えば、無電解銅めっき、ダイレクトプレーティング方法、導電性微粒子吸着処理、気相めっき法等の各種の方法が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0033】

本発明の電解銅めっき方法においては、めっき温度（液温）はめっき浴の種類に応じて適宜設定されることとなるが、通常、10～40℃であり、好ましくは20～30℃である。めっき温度が10℃より低い場合には、めっき液の導電性が低下するため、電解時の電流密度を高くすることが出来ず、めっき皮膜の成長速度が遅くなり、生産性が低下するという事態を防止するとの観点から、めっき温度は10℃以上であるのが望ましい。また、光沢剤の分解を抑制するとの観点から、めっき温度は40℃以下であるのが望ましい。

【0034】

本発明の電解銅めっき方法においては、例えば、直流電流、PPR（Pulse Periodic Reverse）電流など、任意の種類の電流を使用できる。適用される陽極電流密度はめっき浴の種類に応じて適宜設定されることとなるが、通常、0.1～10A/dm²、好ましくは1～3A/dm²である。陽極面積が大きすぎると経済的ではないので、0.1A/dm²以上が望ましい。また、陽極からの電解中の酸素発生による光沢剤成分の酸化分解量を防止するとの観点から、10A/dm²以下が望ましい。

【0035】

本発明の電解銅めっき方法においては、可溶性陽極、不溶性陽極など任意の種類の電極を使用できる。例えば、可溶性陽極としては含リン銅陽極が挙げられ、不溶性陽極としては、酸化イリジウム、白金張りチタン、白金、グラファイト、フェライト、二酸化鉛および白金族元素酸化物をコーティングしたチタン、ステンレススチール等の材質の陽極が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0036】

本発明のめっき方法では、攪拌を行なうことは差し支えなく、被めっき物表面

への銅イオンおよび添加剤の供給を均一化するために攪拌を行なうことが好ましい。攪拌方法としては、エア－攪拌や噴流が使用できる。電解銅めっき液中の溶存酸素を増加させるという観点から、空気による攪拌が好ましい。また、噴流で攪拌を行う場合にも、空気による攪拌を併用しても良い。更に、あけ替え濾過、循環濾過を行なうこともでき、特に濾過器でめっき液を循環濾過することが好ましく、これにより電解銅めっき液の温度を均一化し、且つめっき液中のゴミ、沈澱物等を除去することができる。

【0037】

本発明の電解銅めっき方法により、基体上に銅層を有する複合材料が得られる。本発明の電解銅めっき方法を行うと、得られる複合材料の銅層は粒塊を生じておらず、ビアを充填する場合には、空隙のないビアの充填が達成されることとなる。

以下、実施例によって本発明を詳述するが、該実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0038】

【実施例】

実施例 1

電解銅めっき液へのオゾンの通気

図 1 に示される装置を用いて、以下の工程 1～4 に従って、模擬的にビアフィル性能が低下した電解銅めっき浴における、オゾンの通気によるめっき性能の回復について評価を行った。

工程 1：ビアフィル用標準組成にて調整した浴を 10 L 建浴し、これに MPS を 1 mg/L 添加して、下記に示されるような、模擬的にビアフィル性能を低下させた浴を調整し、該模擬浴中の MPS と SPS の量を表す指標として、CVS 測定装置 QP-4000（米国 ECI 社製）を用いて CVS 値を測定した。CVS 値は、浴中に含まれる SPS、MPS その他の物質の量を示す指標であるが、実施例においては、SPS 量に換算した値（mg/L）で表した。

工程 2：循環ラインにおける電解銅めっき液の流速が 4.8 L/分となるように、めっき浴に接続された循環ラインに介装されたポンプを作動させ、電解銅めっ

き液を循環ラインに循環した。オゾン混合器とオゾン発生器を具備するオゾン水生成装置として、送水管注入型装置 V-3500A（株式会社トーセメ製）を用い、循環ライン上に介装されたオゾン混合器で、液中オゾン濃度約 0.1 mg/L の量で、循環中の電解銅めっき液にオゾンを混合した。電解銅めっき液へのオゾンの混合を行い、必要に応じて経時的に浴液をサンプリングして C V S 値を測定した。

工程 3：オゾンの混合を 1 時間行った後の電解銅めっき浴を用いて、100 個のビアホールを有する評価基板について、直流電解によりめっき処理を行った。なお、めっき処理の時には循環ラインにおける電解銅めっき液の循環およびオゾンの混合は停止された。

工程 4：クロスセクション法によりフィリング形態の観察を行った。

【0039】

比較例 1

上記、工程 1 の後、100 個のビアホールを有する評価基板について、直ちに直流電解によりめっき処理を行い、クロスセクション法によりフィリング形態の観察を行った。

【0040】

実施例 1 および比較例 1 において使用されたビアフィル性能低下浴組成

CuSO ₄ · 5H ₂ O	200 g/L
H ₂ SO ₄	100 g/L
Cl ⁻	50 mg/L
SPS	1.5 mg/L
アミン系界面活性剤	1500 mg/L
MPS	1 mg/L

注) SPS：ビス（3-スルホプロピル）ジスルフィドジソーダ

MPS：3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩
(東京化成社製)

浴温：24-25℃

【0041】

直流電解条件

電流密度 2 A/dm^2

温度：20℃

時間：60分

評価基板のビアサイズ：ビア直径 120ミクロン／深さ60ミクロン

【0042】

100個のビアホールを有する評価基板について上記の操作を行ったところ、実施例1ではほぼ100個のビアが良好に充填されたのに対し、比較例1では、ほとんどのビアが充填されていなかった。実施例1および比較例1における処理後のビアの断面の模式図を図3に示す。本発明の方法によれば、良好なビアフィリング性が得られるのに対し、比較例1では、充填は不良であった。

また、実施例1においては、フィリングされたビアの外観は光沢があり良好であったが、比較例1においては、鈍い外観のものが得られた。

CVS値の結果は、建浴直後（比較例1）では、3.515（SPSmg/L）であったが、実施例1では、オゾンの通気を行うことにより、オゾンの通気開始から30分後ではほぼ0（SPSmg/L）となり、オゾンの通気を行うことにより、CVS値は顕著に低下した。

【0043】

上述のビアのフィリングの結果を鑑みると、実施例1におけるCVS値の低下は、ビアのフィリングに悪影響を及ぼすMPSが、オゾンにより低減したことに起因するものと考えられる。すなわち、CVS値の低下と浴中のMPS量の低減は関連していることが推察される。

【0044】

実施例2

電解銅めっき液へのオゾン発生紫外線の照射

実施例2は、図2の態様の装置であって、紫外線ランプが185nmタイプの低出力低圧水銀ランプ／出力15W（UVL15DS-33；セン特殊光源株式会社製）であり、紫外線照射チャンバーの通水部が0.89Lであり、めっき浴の容積が3Lである該装置を用い、9L／分でめっき浴に空気の通気を行いなが

ら、循環ラインにおける電解銅めっき液の流速 9 L / 分で循環ラインに電解銅めっき液を循環させつつ、オゾン発生紫外線を照射したことを除き、実施例 1 と同様の方法で行われた。紫外線の照射および通気は 4 4 時間行われ、4 4 時間照射後の電解銅めっき液をビアフィル形態の評価に供した。なお、紫外線ランプの仕様から算出された、当該紫外線ランプの照射によるオゾン発生量は約 0. 3 m g / L であった。

【 0 0 4 5 】

実施例 2 における C V S 値の変化は以下の表 1 の通りである。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

	CVS値 (SPS mg/L)
建浴後時間 (時間)	実施例2
0	3.846
1	2.681
2	2.277
3	1.819
4	1.365
5	1.277
7.5	0.852
10	0.682
15	0.476
17.5	0.415
20	0.362
25	0.291
27.5	0.291
30	0.197
34	0.359
39	0.316
44	0.331

【 0 0 4 7 】

表 1 から明らかなように、オゾン発生紫外線である 1 8 5 n m の紫外線を照射した場合であっても、経時的な C V S 値の顕著な低下（4 4 時間で約 9 1 %）が認められた。

また、実施例 2 における処理後のビアの断面の模式図を図 3 に示す。本発明の方法によれば、良好なビアフィリング性が得られた。さらに、実施例 2 においては、フィリングされたビアの外観も光沢があり良好であった。

【0048】

実施例3および4

電解銅めっき液へのオゾンの通気

実施例3および4は、実施例2で使用された紫外線照射チャンバーを、図1の態様における循環ラインのオゾン混合器の後に介装したことを除き、実施例1に記載された条件で行われた。これにより、実施例3および4においては、紫外線チャンバーの介装により、実施例1におけるよりも、電解銅めっき液が循環する循環ラインが長くなった。また、実施例3においては、紫外線チャンバーにおける紫外線の照射は行われなかったが、実施例4においては、紫外線チャンバーに254nmタイプの紫外線ランプ（254nmタイプの低出力低圧水銀ランプ／出力15W（UVL15DH-33；セン特殊光源株式会社製））を装着し、該ランプを用いて電解銅めっき液に紫外線の照射を行った。オゾンの通気は5時間行われ、5時間通気後の電解銅めっき液をビアフィル形態の評価に供した。

【0049】

実施例3および実施例4におけるCVS値の変化は以下の表2の通りである。

【0050】

【表2】

建浴後時間 (時間)	CVS値 (SPS mg/L)	
	実施例3	実施例4
0	3.600	3.699
0.25		2.035
0.5	1.850	1.434
0.75		0.993
1	0.931	0.639
1.5		0.418
2	0.158	0.170
3	0.208	0.125
4	0.074	0.079
5	0.130	0.048

【0051】

表2から明らかなように、オゾンの通気を行った実施例3および4のいずれにおいても、経時的なCVS値の顕著な低下が認められた。また、オゾンの通気に

加えて 254 nm タイプの紫外線を行った実施例 4 においては、実施例 3 に比較して、CVS 値の低下の促進傾向が認められた。これは、実施例 4 において使用された紫外線ランプが、若干オゾン発生紫外線を放射していたこと、および/またはオゾンの存在下での紫外線の照射によるヒドロキシラジカルの生成に起因するものと推定される。

また、実施例 3 においては、実施例 1 と比べて CVS 値の低下が緩やかであった。この原因の詳細は不明であるが、可能性の 1 つとして、実施例 3 においては実施例 1 と比較して、使用された装置の循環ラインの全長が長くなったことが影響しているものと考えられる。

また、実施例 3 および実施例 4 における、5 時間処理後のビアの断面の模式図を図 3 に示す。本発明の方法によれば、良好なビアフィリング性が得られた。さらに、実施例 3 および実施例 4 においては、フィリングされたビアの外観も光沢があり良好であった。

【0052】

実施例 5

MP S のみを含有する模擬浴でのビアフィル性能の回復

実施例 5 は、模擬的にビアフィル性能を低下させた浴の組成を、下記の組成に変更したことを除き、実施例 1 の方法に従って、オゾンの通気を 2 時間行った。なお、実施例 5 においては、他の実施例、比較例とは異なり、CVS 値は MP S 換算値 (MP S mg/L) で示される。

実施例 5 において使用された浴組成

CuSO ₄ · 5H ₂ O	200 g/L
H ₂ SO ₄	100 g/L
Cl ⁻	50 mg/L
MP S	1 mg/L

【0053】

建浴時の CVS 値は、MP S 換算で 1.840 (MP S mg/L) であったが、1 時間後には 0.008 (MP S mg/L) と、顕著な低下が認められた。

また、実施例 5 における、2 時間処理後のビアの断面の模式図を図 3 に示す。

本発明の方法によれば、良好なビアフィリング性が得られた。さらに、フィリングされたビアの外観も光沢があり良好であった。

【0 0 5 4】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明の電解銅めっき方法においては、オゾンの存在下でめっきを行うことにより、電解銅めっき浴の経時的な不安定化の原因である、硫黄含有化合物の分解生成物を減少させることができるという有利な効果を有する。また、本発明は、該硫黄含有化合物の分解生成物を減少させることにより、電解銅めっき層の形成において粒塊を生じさせてめっき外観を悪化させたり、ビアのフィルド性を不安定にする等の電解銅めっき浴の不安定性を解消できるという有利な効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は本発明に使用可能な電解銅めっき装置の 1 態様を示す概略図である。

【図 2】 図 2 は本発明に使用可能な電解銅めっき装置の 1 態様を示す概略図である。

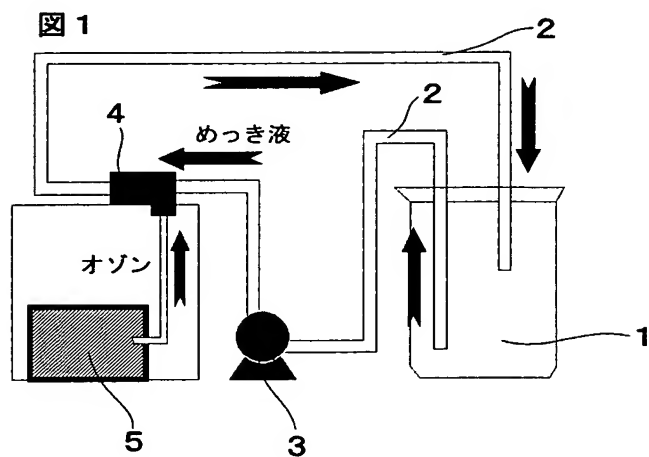
【図 3】 図 3 は、実施例 1 ～ 5 および比較例 1 においてフィリングされたビアの断面の模式図である。

【符号の説明】

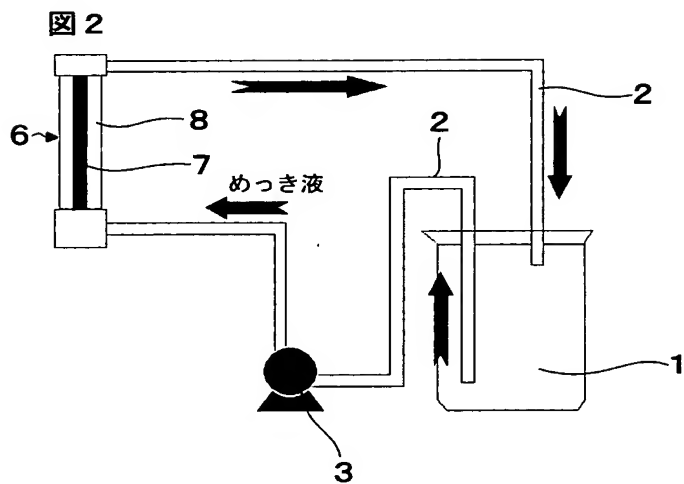
- 1 めっき浴
- 2 循環ライン
- 3 ポンプ
- 4 オゾン混合器
- 5 オゾン発生器
- 6 紫外線照射チャンバー
- 7 紫外線ランプ
- 8 通水部

【書類名】 図面



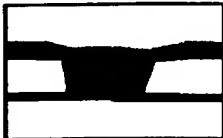

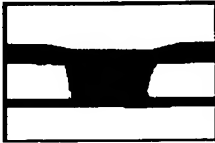

【図 1】



【図 2】



【図 3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
フィリング形態			
	実施例 4	実施例 5	比較例 1
フィリング形態			

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 めっき外観の悪化を生じさせず、フィルドビアの形成にも適した新規な電解銅めっき方法を提供する。

【解決手段】 $-X-S-Y-$ 構造（式中、XおよびYはそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子、硫黄原子、窒素原子および酸素原子からなる群から選択される原子であり、XおよびYは炭素原子の場合のみ同一となりうる。）を有する化合物を含む電解銅めっき液をオゾンと接触させることを含む、電解銅めっき方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 4 5 4 3 0
受付番号	5 0 2 0 1 8 0 1 4 3 1
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 4 5 4 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 1 3 8 5 6 6]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 2 月 8 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区東日本橋 2 丁目 2 8 番 5 号

氏 名

日本リーロナル株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 1 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区三番町 6 番地 3

氏 名

日本リーロナル株式会社